Über
m- und p-Diisopropylbenzol.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

DER HOHEN

PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT DER UNIVERSITÄT ROSTOCK

VORGELEGT VON

CURT FRIEDEL

AUS DRESDEN.

BERLIN.

DRUCK VON M. DRIESNER, KLOSTERSTR. 50.

1892

Referent:
Professor Dr. Michaelis.

Seinen teuren Eltern

gewidmet

vom Verfasser.

Einleitung.

Nachdem die alkylierten Benzole zum Teil im Steinkohlen- und Holztheer, in vielen Fällen auch fertig gebildet in Teilen Leben besitzender Pflanzen gefunden worden, war es von grossem Interesse, diese Verbindungen auch künstlich durch synthetischen Aufbau zu erlangen. Nur so konnten die gefundenen Körper endgiltig erkannt und ihre Konstitution bestimmt werden.

Nach vielen Versuchen der verschiedensten Forscher gelang es Tollens und Fittig im Jahre 1864 Toluol, Äthylbenzol etc. darzustellen. Sie liessen[1]), analog der Wurtz'schen Reaktion, Fettkohlenwasserstoffe aus zwei Jodalkylen mittelst Natrium zu erhalten, Methyljodid auf mit wasserfreiem Äther verdünntes Brombenzol in Gegenwart von metallischem Natrium einwirken.

$$C_6H_5Br + CH_3J + Na_2 = C_6H_5CH_3 + NaJ + NaBr.$$

Durch diese Reaktion war scheinbar ein Weg gefunden, sämtliche ersetzbaren Wasserstoffatome des Benzolringes durch beliebig viele und verschiedene Alkylreste zu vertauschen, denn statt Brombenzol liess sich ebenso gut Bromtoluol und andere mehr verwenden. Zugleich hat diese Reaktion den Vorteil, dass man im voraus weiss, welche Stellung der neue Rest zu etwa schon an den Kern gelagerten Gruppen einnehmen wird, z. B. giebt meta-Bromtoluol mit Jodmethyl m-Xylol. Es hat sich später gezeigt, dass nicht alle Alkylreste eine gleiche Reaktionsfähigkeit zeigen und gewisse Reste überhaupt vollständig widerstehen.

Im Jahre 1877 entdeckten Friedel und Kraffts[2]) die nach ihnen benannte Reaktion. Sie liessen auf wasserfreies Benzol Halogenalkyl bei Anwesenheit von Chloraluminium

[1]) Ann. 131, 303.
[2]) Ber. X., 1180.

einwirken. Durch Benzol, dem genügende Mengen Aluminiumchlorid beigefügt waren, wurde ein Strom von Methylchlorid geleitet. Es entwich an dem Gasableitungsrohr keine Spur Methylchlorid mehr, jedoch bedeutende Mengen Salzsäure. Es musste in Folge dessen eine Reaktion stattgefunden haben und wurden auch im Reaktionsgemisch Toluol und höher methylierte Benzole gefunden.

$$C_6 H_6 + CH_3 Cl = C_6 H_5 CH_3 + HCl$$
$$C_6 H_5 CH_3 + CH_3 Cl = C_6 H_4 (CH_3)_2 + HCl \text{ u. s. f.}$$

Ador und Rilliet[1]) nahmen diese Versuche auf. Sie liessen Chlormethyl auf Toluol einwirken und bekamen, wie vorauszusehen, Xylol und zwar hauptsächlich m-Xylol, weniger p-Xylol, während sich o-Xylol nicht gebildet hatte. Ausser den Xylolen waren aber auch noch die höher methylierten Benzole gebildet worden. So wurden a- und s-Trimethylbenzole, a- und s-Tetramethylbenzole gefunden, während die v-Benzolderivate nicht gebildet waren. Auch Penta- und Hexamethylbenzol waren entstanden. Es ist ersichtlich, dass diese Reaktion ein vorzügliches Mittel ist, besonders auch die mehrfach alkylierten Benzole durch eine Reaktion zu erhalten. Statt der meist flüchtigeren Chlorverbindungen empfiehlt es sich die Brom-, weniger zweckmässig Jodverbindungen zu verwenden.

Die Friedel und Krafft'sche Reaktion bietet jedoch dadurch Schwierigkeiten, dass häufig mehrere Isomere der betreffenden di-, tri- oder tetraalkylierten Benzole gebildet werden. Diese sind nun durch fraktionierte Destillation schwer oder garnicht zu trennen. Es musste daher ein anderer Weg gesucht werden, diese Trennung zu bewerkstelligen. Man löst nämlich das Gemisch in doppelt soviel konzentrierter Schwefelsäure und stellt die verschieden löslichen sulfosauren Salze dar. Aus den reinen Sulfosäuren lassen sich die Kohlenwasserstoffe dann leicht durch Absprengen mittelst wässeriger Salzsäure darstellen.

$$C_6 H_4 (CH_3) SO_3 Na + HCl + H_2 O = C_6 H_5 (CH_3) + Na Cl + H_2 SO_4.$$

[1]) Ber. IX 256, XI 1627, XII 329.

Besonderes Interesse erregten in den letzten Jahren die Arbeiten über Propyl- und Isopropylbenzole. Fittig[1]) stellte zunächst Normalpropylbenzol mittelst der nach ihm benannten Reaktion dar. Er fand einen Körper, der bei 157° siedete, und bewies, dass das auf diese Art und Weise dargestellte Benzolderivat entschieden ein anderes war, als das Cumol, das durch Destillation von Cuminsäure und Kalk gewonnen und schon bei 152°C. siedet. Letzteres Cumol identifizierte Fittig dann als Isopropylbenzol und machte dabei zugleich die Wahrnehmung, dass durch die Fittig'sche Synthese die Isopropylgruppe nicht eingeführt werden kann, was später auch von Jacobsen bestätigt wird. Liebmann[2]) lässt auf Benzalchlorid Zinkäthyl einwirken und erhält so auch Isopropylbenzol.

Jacobsen[3]) stellte dann später Isopropylbenzol durch die Friedel-Kraffts'sche Reaktion dar und fand, dass es gleich sei, ob man Normal- oder Isopropylbromid zur Reaktion anwendet, da sich jedesmal Isopropylbenzol bildet.

Dieser interessante Umstand bewog Kekulé[4]), bezugnehmend auf eine Mitteilung von Gustavson[5]), reines Normalpropylbromid ohne Anwesenheit von Benzol mit Aluminiumbromid zu behandeln. Er bekam hierbei auch Isopropylbromid. Jedoch ist es diesen Forschern entgangen, dass unter bestimmten Umständen sich auch Normalpropylgruppen durch die Friedel-Kraffts'sche Reaktion an den Kern lagern lassen.

Heise[6]) lässt bei 2° C. 50 g Normalpropylbromid und 50 g wasserfreies Benzol mit 10 g Aluminiumchlorid auf einander einwirken. Nach fünf Stunden wurde die Reaktion unterbrochen, und es wurden neben Benzol 16 g Fraktion von 154—160° und 4,0 g höher siedende Produkte gewonnen.

Es zeigte sich, dass nur Normalpropyl- und Normaldipropylbenzole entstanden waren.

[1]) Ann. 149, 324.
[2]) Ber. XIII, 45.
[3]) Ber. VIII, 1260.
[4]) Ber. XII, 2280.
[5]) Ber. XI, 1251.
[6]) Heise, Dissert. Rostock 1891, S. 26.

Das p-Normaldipropylbenzol war schon durch eine Arbeit von Körner[1]) bekannt, der dasselbe mittelst der Fittig-schen Synthese dargestellt hatte. Er liess auf 25 g p-Dibrombenzol 39 g Propylbromid bei Gegenwart von 14,6 g Natrium und 10 g Benzol einwirken.

Interessant ist von den Propylbenzolen noch besonders das Cymol, dessen Charakterisierung als p-Isopropyltoluol erst kürzlich O. Widmann[2]) gelungen ist.

Zu bewundern ist nur, dass bei der mehrfachen Darstellung des Isopropylbenzols mittelst Friedel und Kraffts'scher Reaktion die höheren Homologen bis jetzt vollständig vernachlässigt sind.

Zuerst findet Silva[3]) ein Diisopropylbenzol, lässt aber jede Charakteristik fehlen. Er giebt nur einen Siedepunkt von 202° C. an.

Uhlhorn[4]) dann, der zur Darstellung des Isopropylmetaxylol eine grössere Menge Cumol darstellte, untersucht die höheren Fraktionen und fand ein meta- und ein ortho-Derivat.

Die Thatsache nun, dass bei der Friedel und Krafftsschen Reaktion ein ortho-Produkt entstanden sei, was bisher nur einmal von Jacobsen[5]), der auch später dieses Ergebnis nicht wiederfinden konnte, beobachtet worden war, veranlasste Herrn Professor Dr. Töhl, dem Verfasser die Untersuchung der Diisopropylbenzole, gewonnen durch die Friedel-Kraffts'sche Reaktion, zu übertragen.

---

[1]) Ann. 216, 225.
[2]) Ber. XXIV, 439.
[3]) Jahresber. 1885 685.
[4]) Ber. XXIII, 3143.
[5]) Ber. XIV, 2628.

Experimenteller Teil.

Es wurde die für Diisopropylbenzole berechnete Menge Isopropylbromid und wasserfreies Benzol, dem später noch ein Überschuss von Benzol hinzugefügt wurde, in Kältemischung gestellt und nach gehöriger Abkühlung des Gemisches Aluminiumchlorid hinzugefügt. Die Reaktion begann nach einiger Zeit langsam und nahm in dem Maasse zu, als die Kälte nachliess. Nach 24 Stunden wurde abermals Aluminiumchlorid hinzugefügt und nun der Kolbeninhalt 3—5 Tage, je nach der Tagestemperatur, sich selbst überlassen.

Zuletzt trat eine intensive Bräunung ein, und die Gasentwickelung hörte dann gänzlich auf. Um die Reaktion zu beenden, wurde der Kolben ungefähr 6 Stunden auf 50° C. im Wasserbade erwärmt.

Als nach dem Erwärmen sich schliesslich kein Bromwasserstoff mehr entwickelte, wurde das ölige Gemisch vorsichtig von dem noch unangegriffenen Aluminiumchlorid abgegossen und im Schütteltrichter erst mit Wasser, dann mit einer Lösung von kohlensaurem Natron gereinigt. Nach vorsichtigem Entfernen des Waschwassers wurden die letzten Reste von Feuchtigkeit mit Chlorcalcium hinweggenommen und das ölige Gemisch der fraktionierten Destillation am Kolonnenapparate wiederholt unterworfen. Es wurden folgende 4 Fraktionen aufgefangen:

I. bis 140°
II. 140°—190°
III. 190°—220°
IV. 220°—360°

Die dritte Fraktion wurde als diejenige, die die gesuchten Kohlenwasserstoffe enthalten sollte, angesprochen. Die erste Fraktion enthielt zum grössten Teil unangegriffenes Benzol, die zweite Fraktion hauptsächlich gebildetes Cumol. Auch der über 220° übergehende Anteil war nicht unbedeutend.

Nachdem durch häufiges destillieren die Fraktion 190° —220° gereinigt, jedoch kein konstanter Siedepunkt erlangt werden konnte, wurde dieselbe mit dem doppelten Volumen konzentrierter Schwefelsäure, der einige Tropfen rauchender Schwefelsäure beigefügt waren, andauernd geschüttelt. Das Kohlenwasserstoffgemenge löste sich nach einiger Zeit glatt unter geringer Erwärmung und leichter Bräunung der Schwefelsäure. War jedoch vorher die Destillation nicht häufig genug vorgenommen worden, so blieb ein Teil auch beim Erwärmen des Gemenges ungelöst, der durch Abheben leicht entfernt werden konnte.

Aus dieser Lösung wurden die gebildeten Sulfosäuren durch Hinzufügen von kleinen Eisstückchen ausgeschieden. Es bildete sich ein schwach rosa gefärbter Krystallbrei, der sich leicht in Wasser löste und mit kohlensaurem Baryt so lange versetzt wurde, bis die Lösung neutral reagierte.

Alsdann wurde der gebildete schwefelsaure Baryt abfiltriert, mehrmals ausgekocht und das Filtrat eingedampft. Es zeigte sich, dass sich zwei verschiedene sulfosaure Bariumsalze gebildet hatten, die in Folge ihrer verschiedenen Löslichkeit in Wasser und ihres verschiedenen Krystallisationsvermögens leicht von einander zu trennen waren. Zuerst wurde das schwer lösliche Salz untersucht. Nach dem Reinigen durch Umkrystallisieren schied es sich in schönen federförmigen Nadelbüscheln ab, die sich später als das sulfosaure Bariumsalz des m-Diisopropylbenzols ergaben und auch vollkommen mit dem von Uhlhorn beschriebenen Salz identisch sind[1]).

Metadiisopropylbenzolsulfosäure.

$C_6 H_3 [CH (CH_3)_2]_2 SO_3 H$.

Die reine Sulfosäure wurde durch Fällen des Bleies mittelst Schwefelwasserstoff aus der Lösung des sulfosauren Bleisalzes gewonnen. Nach langem Stehen der Lösung im Vacuum über Schwefelsäure schied sich ein Krystallbrei, von

[1]) Ber. XXIII, 3142.

verfilzten Nadeln gebildet, aus, der nach dem vollständigen Trocknen über Schwefelsäure den Sm. P. 131° zeigte.

Die Stellung der Sulfogruppe zu den beiden in Metastellung befindlichen Isopropylgruppen konnte nicht ermittelt werden, da die sulfosauren Salze die Kalischmelze nicht aushielten, sondern sofort verkohlten.

Bariumsalz der Sulfosäure

$[C_6 H_3 (C_3 H_7)_2 SO_3]_2 Ba + 2 H_2 O.$

Das Bariumsalz krystallisiert in schönen, aus Nadeln gebildeten Federn und ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich.

Krystallwasserbestimmung.

0,6348 g lufttrockenes Salz erlitten einen Gewichtsverlust von 0,034 g.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{12} H_{17} SO_3)_2 Ba + 2 H_2 O$	
5,49%	5,35%

Bariumbestimmung.

0,307 g scharf getrocknetes Salz gaben nach dem Glühen und vorheriger Zerstörung mittelst einiger Tropfen Schwefelsäure 0,066 g Ba.

Berechnet für:	Gefunden:
22,1%	21,5%

Bleisalz der Sulfosäure.

$[C_6 H_3 (C_3 H_7)_2 SO_3]_2 Pb.$

Das Bleisalz, erhalten aus dem Bariumsalz durch Fällen des Bariums mittelst kohlensauren Bleies, krystallisiert in schönen Nädelchen, die jedoch derartig schnell zerfliessen, dass von einer Wasserbestimmung Abstand genommen werden musste.

Natriumsalz der Sulfosäure.

$C_6 H_3 (C_3 H_7)_2 SO_3 Na + 2 H_2 O.$

Das Natriumsalz krystallisiert in ähnlicher Weise wie das Bariumsalz und ist äusserst leicht in Wasser löslich.

Krystallwasserbestimmung.

0,4730 g lufttrockenes Salz verloren beim Erwärmen auf 150° 0,0582 g H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
2 Molc.	
12,00 %	12,304 %

Kupfersalz der Sulfosäure.

$[C_6H_3(C_3H_7)_2SO_3]_2Cu + 3^1/_2 H_2O$.

Das Kupfersalz, welches vollkommen weiss ist, krystallisiert in asbestartigen Federn, ähnlich dem Natriumsalz. Es unterscheidet sich von dem von Uhlhorn beschriebenen durch das Fehlen von 1 Molc. Krystallwasser und die rein weisse Farbe (Uhlhorn giebt schwach blau an).

Wasserbestimmung.

0,9076 g lufttrocknes Salz ergaben einen Wasserverlust von 0,0931 g.

Berechnet für:	Gefunden:
$3^1/_2$ Molc.	
10,3 %	10,2 %

Calciumsalz der Sulfosäure.

$[C_6H_3(C_3H_7)_2SO_3]_2Ca + 2 H_2O$.

Das Calciumsalz zeigt centimeterlange, weisse, zu Federn verfilzte Nadeln, die ziemlich leicht in Wasser löslich sind.

Krystallwasserbestimmung.

0,3560 g verloren 0,0202 H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$1^1/_2$ Molc. 4,95 %	
2 Molc. 6,40 „	5,67 %

Sulfamid.

$C_6H_3[CH(CH_3)_2]_2SO_2NH_2$.

Das ganz trockene Natriumsalz wurde mit Phosphorpentachlorid im Mörser zerrieben, bis das Produkt vollkommen flüssig war. Das gebildete Chlorid wurde nicht weiter untersucht, sondern sofort in konzentrierte wässerige

Ammoniaklösung eingetragen, worin sich das Sulfamid nach 24stündigem Stehen als gelbe Krystallmasse abschied. Dieselbe wurde abfiltriert, mit kaltem Wasser ausgewaschen und der eine Teil nach der von Jacobsen[1]) angegebenen Methode gereinigt. Der andere Teil wurde in siedendem Wasser gelöst, woraus er sich beim Erkalten in schönen, perlmutterglänzenden Blättchen ausschied. In beiden Fällen schmilzt das verlangte Sulfamid genau bei 145°, und es ist demnach wohl auch dasselbe, welches Uhlhorn beschrieben hat.

Um nun den reinen Kohlenwasserstoff zu erhalten, wurde das Natriumsalz mit Salzsäure im Druckrohr eingeschlossen und sechs Stunden einer Temperatur von 180° ausgesetzt. Es ist dieses Verfahren bedeutend lohnender, als wenn man zum Absprengen das Sulfamid anwendet, da man dann durch sich bildende Schmieren, als auch durch die langwierige Reinigung des Sulfamids einen grossen Substanzverlust hat.

Metadiisopropylbenzol.

$C_6 H_4 (C_3 H_7)_2$

Der den Druckröhren entnommene Kohlenwasserstoff wird mit Äther verdünnt und dann im Schütteltrichter einer gründlichen Waschung mit Wasser und kohlensaurer Natronlösung unterzogen. Um auch die gebildeten Schmieren zu entfernen, wird der Kohlenwasserstoff mit Wasserdämpfen destilliert. Er geht als ein farbloses, stark lichtbrechendes Öl über, welches auf Wasser schwimmt und intensiv nach frisch geschnittenen gelben Rüben riecht. Der Siedepunkt liegt konstant bei 205,5° (Thermometer ganz im Dampf; Uhlhorn hat 204° angegeben).

Die Formel

$$C_6 H_4 \overset{1}{C}H (CH_3)_2 \overset{3}{C}H (CH_3)_2$$

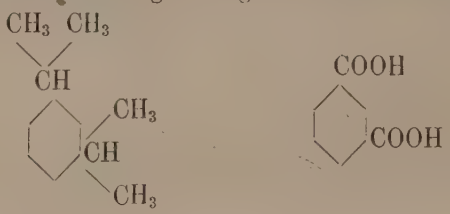
wurde durch die Analyse bestätigt.

0,1753 g ergaben 0,15627 g C und 0,01977 g H.

Berechnet für:	Gefunden:
C = 88,88%	C = 89,13%
H = 11,11%	H = 11,27%

[1]) Stahl, Dissert. Rostock 1889.

Um die Stellung der beiden Isopropylgruppen nachzuweisen, wurde der Kohlenwasserstoff der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure (1:4) unterworfen. Nach mehrtägigem Kochen am Rückflusskühler hörte die Entwickelung roter Dämpfe auf und wurde die Oxydation unterbrochen. Nach dem Erkalten schied sich ein gelbes Pulver aus, das sich hauptsächlich schon als Isophtalsäure erwies, dem jedoch noch geringe Mengen einer einbasischen Säure anhafteten. Nachdem das Gemenge durch Zinn und Salzsäure von den gebildeten Nitroprodukten gereinigt, wurde es einer nochmaligen Oxydation durch übermangansaures Kali unterworfen. Es wurde jetzt reine Isophtalsäure erhalten. Dieselbe schmolz bei 310°. Der aus ihr dargestellte Dimethylester zeigte den charakteristischen Sm P. 65°. Es ist also wohl erwiesen, dass folgende Verbindung vorlag:



Brom- m. d.-Isopropylbenzol.

Die Behandlung des Kohlenwasserstoffes mit Brom ergab nach dem Entfernen des Broms aus den Seitenketten durch Schütteln mit Kalilauge schöne achteckige Tafeln, die bei 60° schmolzen und sich als Dibromprodukt erwiesen.

Nitroderivate.

Trotz Anwendung vielen Materials lieferte die Nitrierung des Kohlenwasserstoffs sehr schlechte Resultate. Es wurde die Nitrierung sowohl in gewöhnlicher, als auch in rauchender Salpetersäure versucht. Es scheinen hier noch weitergehende Reaktionen eingetreten zu sein, da auch Widmann[1]) bei der Nitrierung des p-Isopropyltoluols gleich schlechte Resultate erzielt hat.

[1]) Ber. XIX, 584.

Schliesslich wurden zwei Nitrokörper isoliert, aber in so geringen Quantitäten, dass an eine eingehende Untersuchung nicht gedacht werden konnte. Der eine Körper bildete hellbraune Tafeln, die bei 74° schmolzen, der andere krystallisierte in hellgelben Tafeln und zeigte den Sm P. 119°.

Uhlhorn will einen Trinitrokörper vom Sm P. 111° gefunden haben.

Die Mutterlauge des m-diisopropylbenzolsulfosauren Bariums wurde stark eingeengt, und zeigte sich nach dem Erkalten ein feines Pulver. Trotz der verschiedensten Versuche, dieses so gewonnene Bariumsalz besser krystallinisch zu erhalten, bildete es regelmässig das erwähnte Pulver, welches unter dem Mikroskop kleine Nadeldrusen erkennen liess. Diese schlechte Krystallisationsfähigkeit erstreckt sich fast über die ganzen sulfosauren Salze. Die Löslichkeit der Salze ist durchgehend in Wasser grösser, als die der Salze der Metaverbindung.

Bei der Untersuchung des Kohlenwasserstoffs zeigte sich, dass die Sulfosäure ein Derivat des p-Diisopropylbenzols ist.

p-Diisopropylbenzolsulfosäure.

$C_6 H_9 [CH (CH_3)_2]_2 SO_3 H = 1 : 4 : 2$

Die Sulfosäure wurde, wie die der meta-Verbindung, aus dem Bleisalz dargestellt. Sie krystallisiert nach vorsichtigem Eindampfen in schönen, sehr deutlichen, bis 5 mm lang werdenden Nadeln, die auf Thontellern über Schwefelsäure sich leicht trocknen liessen. An der Luft jedoch verwittern die Krystalle sehr leicht. Dieselben zeigen den Sm P. 115°.

Bariumsalz der Sulfosäure.

$[C_6 H_2 (C_3 H_7)_2 SO_3]_2 Ba + 8 H_2 O.$

Das Bariumsalz konnte, wie schon erwähnt, nicht zur deutlichen Krystallisation gebracht werden. Es war sehr schwer trocken zu bekommen. Nach 14tägigem Trocknen auf Thontellern wurde es als lufttrocken gehalten und eine Wasserbestimmung gemacht.

Krystallwasserbestimmung:

1,1582 g Salz verloren 0,2187 g H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
8 Molc.	
18,6 %	18,7 %

Bariumbestimmung.

0,5645 g gaben 0,1229 g Ba.

Berechnet für:	Gefunden:
Ba = 22,1 %	21,8 %

Bleisalz der Sulfosäure.

$[C_6H_3(C_3H_7)_2SO_3]_2Pb$.

Das sulfosaure Blei war zu hygroskopisch, um eine Wasserbestimmung zuzulassen, auch konnte es nicht krystallinisch erhalten werden.

Kupfersalz der Sulfosäure.

$[C_6H_3(C_3H_7)_2SO_3]_2Cu + 7H_2O$.

Das Kupfersalz, dargestellt aus der Bariumsalzlösung durch vorsichtiges Eintragen von schwefelsaurem Kupfer, ist leicht grün gefärbt und zeigt ebenfalls wenig Neigung, gut zu krystallisieren. Die Wasserbestimmung ergab 7 Molc., während Uhlhorn $6^1/_2$ Molc. angiebt.

Wasserbestimmung.

0,4433 g gut lufttrockenes Salz verloren bei 150° 0,0816 H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
7 Molc.	
18,7 %	18,40 %

Magnesiumsalz der Sulfosäure.

$[C_6H_3(C_3H_7)_2SO_3]_2Mg + 9H_2O$.

Das Magnesiumsalz ist äusserlich dem Bariumsalz sehr ähnlich, nur ist es in Wasser schwerer löslich. Obgleich die Salzlösung 3 Monate sich selbst überlassen blieb, schieden sich doch keine deutlichen Krystalle ab. Das Magnesium wurde als pyrophosphorsaures Magnesium bestimmt.

Magnesiumbestimmung.

0,3413 g vollkommen scharf getrocknetes Salz gaben 0,0174 g Magnesium.

Berechnet:	Gefunden:
4,74 %	5,08 %

Wasserbestimmung.

0,7678 g lufttrockenes Salz ergaben einen Wasserverlust von 0,1848 g.

Berechnet für:	Gefunden:
9 Molc.	
24,2 %	24,07 %

Calciumsalz der Sulfosäure.

$[C_6 H_3 (C_3 H_7)_2 SO_3]_2 Ca + H_2O$.

Das Calciumsalz ist dem Bariumsalz ebenfalls sehr ähnlich. Es krystallisirt mit 1 Mol. Krystallwasser.

Wasserbestimmung.

0,5847 g verloren 0,0214 g Wasser.

Berechnet für:	Gefunden:
1 Molc.	
3,4 %	3,6 %

Natriumsalz der Sulfosäure.

Das Natriumsalz krystallisiert in feinen, kleinen Nädelchen.

Sulfochlorid.

Das getrocknete Natriumsalz wurde mit Phosphorpentachlorid verrieben und ein Teil des gebildeten Chlorides in kaltes Wasser gegossen. Das Chlorid schied sich als fester Körper ab, der nach mehrmaligem Reinigen bei 131° schmilzt.

Sulfanilid.

Das Sulfanilid, dargestellt aus dem Sulfochlorid und reinem Anilin, konnte nur aus Ligroin als feste Substanz erhalten werden, jedoch zeigte es auch aus diesem Lösungskörper eine sehr schlechte Krystallisation.

Sulfamid.

$C_6 H_3 (C_3 H_7)_2 SO_2 NH_2$

Das Sulfamid, dargestellt durch Eintragen des Chlorids in konzentriertes wässeriges Ammoniak, schmolz schon in siedendem Wasser, worin es sich jedoch zum Teil löste. Nach dem Erkalten schied es in kleinen, perlmutterglänzenden Nadeln aus. Es zeigt den konstanten Sm P. 104°.

Es ist wohl dasselbe Sulfamid, dessen Sm P. Uhlhorn auf 102° angiebt.

Auch diesmal wurde das Natriumsalz dazu verwendet, um den reinen Kohlenwasserstoff zu gewinnen. Es zeigte sich jedoch, dass zur Absprengung desselben diesmal eine bedeutendere Menge Salzsäure und eine höhere Temperatur erforderlich war, da sonst ein gut Teil der gebildeten Sulfosäure unangegriffen blieb. Übrigens zeigte auch die unangegriffene Säure in den Sprengröhren die schönen Nadeln.

p-Diisopropylbenzol.

$C_6 H_4 CH (CH_3)_2 CH (CH_3)_2$

Der erhaltene Kohlenwasserstoff wurde, wie der vorher beschriebene isomere, gereinigt, nur wurde die Vorsicht gebraucht, falls sich noch Spuren von Sulfosäure in ihm gelöst fänden, ihn über Natrium zu fraktionieren. Er zeigte den konstanten Siedepunkt 208°, das Thermometer ganz im Dampf. Uhlhorn giebt den S. P. 209° an.

Auch dieser Kohlenwasserstoff war wasserhell und stark lichtbrechend. Er roch, wenn auch nicht so intensiv, wie die Metaverbindung, nach gelben Rüben.

Nach den übereinstimmenden Resultaten: der S. P. der Kohlenwasserstoffe, Uhlhorn 209°, der Verfasser 208°, des Sm P. der Sulfamide, Uhlhorn 102°, der Verfasser 104°, ist doch wohl anzunehmen, dass beide denselben Kohlenwasserstoff unter Händen gehabt. Es ist nun merkwürdig, dass Uhlhorn bei der Oxydation desselben eine o-Phtalsäure bekam. Es musste in diesem Falle entschieden ein Irrtum untergelaufen sein.

Die Oxydation wurde daher sehr vorsichtig betrieben. Trotz der verschiedensten Versuche ist es dem Verfasser nie

gelungen, auch nur eine Spur von o-Phtalsäure zu gewinnen. Das Endresultat der Oxydationen war immer Terephtalsäure. Dieselbe wurde durch ihre Sublimierbarkeit, ohne zu schmelzen, sowie durch ihren Dimethylester, der den Sm P. 140° zeigte, erkannt. Es sei hier noch erwähnt, dass Terephtalsäure in geringen Mengen in Äther löslich ist, auch etwas von heissem Wasser aufgenommen wird.

Bromderivate.

Es wurden ungefähr 10 g des Kohlenwaaserstoffes in reines Brom unter energischem Abkühlen eingetragen. Es entwickelte sich stark Bromwasserstoff und schliesslich resultierte, nach Entfernung des überschüssigen Broms, eine klare Flüssigkeit, die bei 287° unter starker Bromwasserstoffentwickelung siedete. Die Analyse ergab annähernde Zahlen für ein Dibromprodukt.

Nitroderivate.

Wenn der Kohlenwasserstoff vorsichtig in gut abgekühlte rauchende Salpetersäure eingetragen wird, so löst er sich glatt auf. Beim Eingiessen in kaltes Wasser scheidet sich ein schweres Öl und Krystalle ab. Beide sind mit Wasserdämpfen gut flüchtig, jedoch bleiben die Krystalle als schöne hellgelbe Tafeln im Kühler bereits zurück. Das übergegangene Öl ist ein explosiver Körper, der rein hellgelb gefärbt ist und mehr als eine Nitogruppe enthalten muss. Die Analyse war nicht auszuführen, da immer Explosion eintrat.

Die im Kühler sich absetzenden Krystalle wurden in heissem Essig gelöst und schieden sich aus der erkalteten Lösung als schöne sechseckige Täfelchen ab. Auch aus Alkohol, sowie Äther, worin sie sich leicht lösten, wurden sie wieder so abgeschieden.

Die Krystalle schmelzen bei 136,5°. Der Geruch ist moschusartig. Es ergab sich, dass die beiden Nitrogruppen in meta-Stellung zu einander getreten waren.

Die Versuche, noch höher nitrierte Produkte zu bekommen, scheiterten. Auch durch anhaltendes Erhitzen mit einer Mischung von 1 Teil rauchender Salpetersäure und 2 Teilen

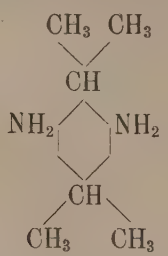
konzentrierter Schwefelsäure wurden immer nur die erwähnten Krystalle erhalten, neben bedeutenden Mengen von Nitrosäuren.

Schliesslich wurde es versucht, im Druckrohr zu operieren. Aber obgleich das beste Material angewendet wurde und mit der grössten Vorsicht verfahren wurde, explodierten regelmässig die Röhren, wobei sich ein intensiver Moschusgeruch bemerkbar machte. An den Scherben eines Rohres wurden Spuren von gelben Nadeln gefunden, die bei 171° schmolzen.

Amidoderivate.

Um die entsprechenden Amidokörper zu gewinnen, wurden der flüssige Nitrokörper mit Eisen und Eisessig behandelt. Es gab aber gar keine Resultate und musste, da das Material mangelte, von einer Identifizierung desselben Abstand genommen werden.

Die festen Nitrokrystalle wurden in Eisessig gelöst und mit Eisenfeile nach und nach versetzt. Nach 24 Stunden unter gelinder Erwärmung war die Reduktion beendet und wurde direkt aus dem Reduktionskolben der gebildete Amidokörper mit Wasserdämpfen übergetrieben. Es ging ein helles, farbloses, schweres Öl über, welches sich an der Luft sehr schnell rotbraun färbte und unkrystallinisch erstarrte. Sm P. 69°. Dasselbe löste sich glatt in Salzsäure. Die Stellung der beiden Amidogruppen wurde durch salpetrige Säure als die Metastellung erkannt und kommt dem Körper folgende Formel zu:



Salzsaures meta-diamido-para-Diisopropylbenzol.

Das salzsaure Salz des Diamin ist in Wasser sehr leicht löslich. Es färbt sich sehr bald an der Luft rotbraun und krystallisiert in kleinen Prismen.

Die Analyse ergab:
0,374 g gaben 0,2040 g C und 0,0325 g H.

Berechnet:	Gefunden:
C = 54,34 %	54,54 %
H = 8,30 „	8,70 „

Platindoppelsalz.

$$C_6 H_2 (\overset{2:6}{NH_2} HCl)_2 (\overset{1:4}{C_3 H_7})_2 Pt Cl_4.$$

Die wässerige Lösung des salzsauren Salzes giebt, mit einem Überschuss von wässerigem Platinchlorid versetzt, ein in Wasser schwer lösliches Platindoppelsalz, welches nicht deutlich krystallisiert. Unter dem Mikroskop zeigen sich kleine Nadeln.

Die Platinbestimmung ergab:
0,2415 g lieferten 0,0776 g Pt.

Berechnet:	Gefunden:
32,33 % Pt	32,14 %

Die über 220° siedende, bei der Friedel-Kraffts'schen Reaktion erhaltenen Produkte waren nicht unbedeutend. Es wurde bei der weiteren Fraktionierung derselben ein Stillstand der Quecksilbersäule zwischen 290° und 300° wahrgenommen. Der dort aufgefangene Kohlenwasserstoff löste sich aber nicht in Schwefelsäure, auch nicht, als ein bedeutender Teil fester Schwefelsäure hinzugefügt wurde. Er wurde dann nicht weiter untersucht. Auch in Kältemischung wurde nichts fest. Der letzte Anteil wurde unter vermindertem Druck destilliert, ergab aber auch keine positiven Resultate.

Es bildete sich bei der im Anfang zur Diisopropylgewinnung beschriebenen Friedel-Kraffts'schen Reaktion, wie schon erwähnt, auch eine grössere Menge Cumol.

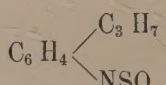
Es war von Interesse, die Konstitution des von Nicholson[1]) beschriebenen Cumidins festzustellen. Es wurde daher 50 g Isopropylbenzol (S. P. 150°) nach und nach in

[1]) Ann. 65, 58.

rauchende Salpetersäure eingetragen, das gebildete Nitroprodukt mit Wasser ausgeschieden und durch Dampfdestillation gereinigt. Es ist ein gelbes, angenehm aromatisch riechendes Öl vom S. P. 250°—56°. Dieses Öl wurde mit Eisen und Eisessig reduziert und so schliesslich ein salzsaures Cumidin gewonnen, das dem von Nicholson beschriebenen vollständig analog ist. Es schmolz und sublimierte in schönen weissen Nadeln. Da jedoch die Ausbeute zu gering war, um nach dem Diazotieren noch auf genügend Material Hoffnung zu geben, so wurde auf Anraten des Herrn Professor Dr. Michaelis das Thionylcumidin dargestellt. Es wurde ganz nach den Angaben von Michaelis und Herz verfahren.

Salzsaures Cumidin wurde mit wasserfreiem Benzol aufgeschwemmt und mit der berechneten Menge Thionylchlorid versetzt. Dann wurde so lange am Rückflusskühler erhitzt, bis keine Salzsäuregasentwickelung mehr wahrgenommen wurde.

Als die Reaktion beendet, wurde das Benzol im Vacuum vertrieben und das erhaltene Thionylcumidin durch Destillation gereinigt. Es ging bei 156°—158° und 60 mm Druck ein hellgelbes Öl über, bis sich der letzte Rest unter Aufschäumen zersetzte. Das erhaltene Öl riecht angenehm nach feuchter Pflanzenerde. Es kann längere Zeit mit Wasser gekocht werden, ohne sich zu zersetzen. Mit Wasserdämpfen selbst jedoch konnte es nicht übergetrieben werden. Die Schwefelbestimmung liess keinen Zweifel an der Zusammensetzung



0,4890 g ergaben 0,6245 g $BaSO_4$
= 0,0857 S.
= 17,53 %
berechnet = 17,67 „

Auch an dieser Stelle sei es dem Verfasser gestattet, seinen hochverehrten Lehrern, Herrn Professor Dr. Michaelis und Herrn Professor Dr. Töhl den herzlichsten Dank für die ihm stets gern geleistete Hilfe zu sagen.